



Sintesis Membran Poliuretan dari Asam Lemak Bebas Teroksidasi Toluen Diisosiyanat

Marlina

Jurusan Kimia- FMIPA, Universitas Syiah Kuala Darussalam-Banda Aceh
E-mail: Marlina_rachman@yahoo.com

Abstrak

Polyurethane (PU) membranes was prepared by reacting the free fatty acids and fatty acids that have been oxidized from castor oil with a 2,4-toluen di-isocyanate (TDI). He effect of of monomer composition, temperature, and polymerization time was studied on the performances of flat sheet membrane. Experimental results showed that the optimum conditions of the membrane synthesis from free fatty acid by oxidation-methylation was obtained at ratio of 1.2: 0.56 (mol / mol), temperature of 100 °C and polymerization time of 5 minutes. The resulting membranes are transparent, elastic, homogeneous, robust and has a glass transition point of 127.4 °C and had tensile strength about 41.7 MPa. Infrared spectrum (IR) observation showed that the persistence of the peak -CO from -NCO at wavenumber 2272.9 cm⁻¹, whereas the -OH group was disappear at wave numbers 3100-3300 cm⁻¹. This indicated that the polymerization reaction of PU membrane synthesis from free fatty acids was done successfully.

Keyword: Castor oil, free fatty acids, inframerah (IR), 2,4-toluen di-isocyanat (TDI),

1. Pendahuluan

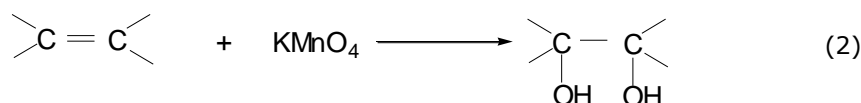
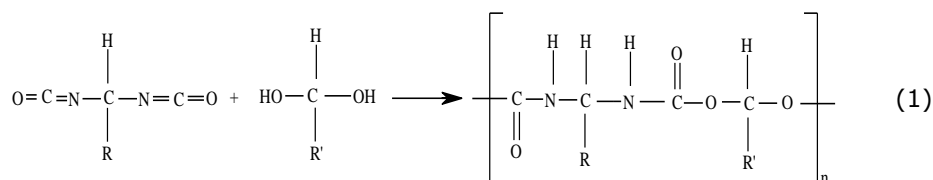
Poliuretan (PU) merupakan polimer yang telah dikenal luas oleh masyarakat, yaitu sebagai busa tempat tidur, sofa, asesoris mobil, serat, elastomer, dan pelapis (*coating*). Produk PU mempunyai bentuk yang beragam yaitu dari plastik elastomer linier lembut sampai busa termoset yang keras dan kaku (Ramanathan, 1999; Woods, 1997).

PU dapat disintesis dari berbagai bahan baku yang mengandung gugus hidroksil (-OH) baik mono maupun poli, diantaranya adalah polietilen glikol (PEG), asam laktat, sejumlah asam nukleat, fenol, karbonimida, dan residu gula (Cheng, dkk., 2003; Sinha dan Mandal, 1995; Xie dan Guo, 2002; Huang dan Zhang 2002). Bahan dasar tersebut direaksikan dengan berbagai jenis isosiyanat, antara lain

toluen diisosiyanat (TDI), metilendifenil diisosiyanat (MDI), dan polimer isosiyanat (PMDI). Persamaan reaksi 1 pembuatan PUm

Minyak jarak mengandung trigliserida atau ester gliserol dan asam-asam lemak bebas, di mana komponen utamanya adalah asam risinoleat sebesar 80 - 90%. Asam lemak bebas ini mengandung dua gugus fungsi yaitu gugus hidroksil (-OH) dan ikatan rangkap yang dapat digunakan sebagai sumber-sumber -OH, dengan demikian asam lemak dari minyak biji jarak ini dapat diolah menjadi PU.

Alkalin potassium permanganat dapat menghasilkan reaksi cis-hidroksilasi dari suatu alkena. Ikatan rangkap dari asam lemak bebas dapat diubah menjadi gugus -OH berdasarkan reaksi 2:



Untuk menghindari reaksi samping antara gugus -OH dan permanganat selama reaksi di atas dapat dilakukan proteksi dengan cara metilasi (Eisenbach dan Heinemann, 1995; James, 1985; Kiong dan John, 1978). PU dibuat dengan cara pencampuran langsung asam lemak bebas baik dengan maupun tanpa teroksidasi dan tolulen diisiosianat (TDI) pada berbagai konsentrasi isosianat dengan temperatur dan waktu polimerisasi yang bervariasi.

2. Metodologi

2.1 Bahan

Bahan yang digunakan berupa Tolulen diisiosianat (TDI), asam lemak bebas, minyak jarak, kloroform, dan NaOH.

2.2 Persiapan Asam Lemak Teroksidasi

Pemisahan asam lemak dari ester gliserol, proteksi gugus -OH dan oksidasi ikatan rangkap dilakukan dengan cara standard yang umum (AOAC, 1989).

2.3 Sintesis Membran PU

Pembuatan larutan *dope* PU dilakukan dengan mereaksikan asam lemak bebas dan TDI dengan komposisi asam lemak bebas: TDI bervariasi dari 1,2 : 0,2 sampai 1,2 : 1,0 (mol/mol), diaduk pada temperatur polimerisasi yang bervariasi yaitu 40, 60, 80, 100, dan 120°C dengan waktu reaksi bervariasi dari 5 – 15 menit. Larutan *dope* ini kemudian dicetak di atas plat kaca, kemudian dilakukan koagulasi dalam air pada temperatur kamar selama 1 jam.

2.4 Karakterisasi

Penentuan struktur membran PU menggunakan alat spektrofotometer infra merah (IR), dan penentuan temperatur transisi gelas (T_g) dan temperatur dekomposisi (T_d) dengan alat Differential thermal analysis (DTA) dilakukan berdasarkan standard (ASTM, 1976).

3. Hasil Dan Pembahasan

3.1 Pengaruh Komposisi Diisiosianat

Tabel 1 menunjukkan perbandingan komposisi -OH dari asam lemak bebas sebelum dan setelah dioksidasi, baik melalui proteksi gugus -OH maupun tidak, terhadap isosianat. Dari hasil *trial and error* diperoleh komposisi optimum untuk ketiga jenis asam lemak tersebut adalah sebagai berikut.

Tabel 1. Komposisi monomer pada sintesa membran PU asam lemak

Proses	Komposisi OH:TDI (mol/mol)
Tanpa Perlakuan	1,2 : 0,34
Oksidasi	1,2 : 0,49
Metilasi-oksidasi	1,2 : 0,56

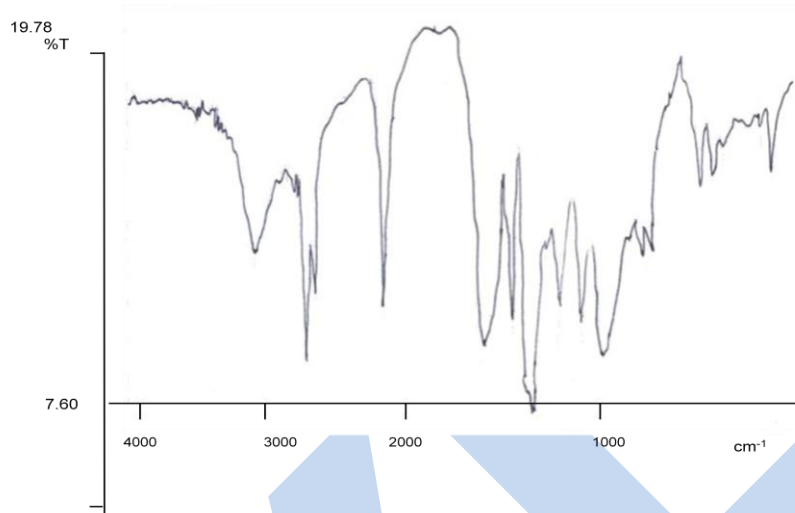
Tabel 1 menunjukkan bahwa proses polimerisasi pada pembuatan membran poliuretan sangat dipengaruhi oleh konsentrasi monomer, dalam hal ini asam lemak bebas baik hasil hidroksilasi maupun tanpa perlakuan dan TDI sebagai sumber isosianat. Di samping itu karena monomer-monomer tersebut mempunyai sifat yang berbeda karena perbedaan perlakuan, maka perbandingan komposisi monomer dan TDI juga bervariasi untuk menghasilkan membran dengan kinerja baik. Konsentrasi TDI yang dibutuhkan oleh asam lemak bebas hasil oksidasi melalui proteksi metilasi lebih besar dari pada tanpa perlakuan, hal ini sesuai dengan gugus -OH yang dihasilkan oleh proses oksidasi lebih banyak dibandingkan dengan asam lemak jenis lainnya, sehingga TDI yang dibutuhkan untuk membentuk poliuretan juga lebih banyak.

Komposisi -OH yang tertera adalah 1,2 mol sedangkan konsentrasi TDI bervariasi (Tabel 1). Hal ini disebabkan karena membran yang dihasilkan oleh perbandingan mol -OH yang lebih besar dari konsentrasi-konsentrasi di atas, maka membran yang dihasilkan sangat lembut dan rapuh sehingga tidak dapat karakterisasi. Larutan *dope* yang dihasilkan dari konsentrasi -OH paling besar (1,8 mol) sangat encer sehingga tidak dapat dicetak menjadi membran. Sementara bila konsentrasi TDI lebih besar dari konsentrasi-konsentrasi di atas, maka larutan *dope* yang dihasilkan lebih kental dan membran yang dihasilkan menjadi keras dan kaku, bahkan bila konsentrasi TDI lebih besar dari pada konsentrasi -OH maka akan terbentuk busa kaku. Hal ini menunjukkan bahwa bagian keras (hard segment) dari poliuretan yang terbentuk lebih banyak dari pada bagian lunak (soft segment). Oleh karenanya dalam penelitian ini konsentrasi -OH dibuat tetap (konstan) dan konsentrasi TDI divariasikan.

Hasil analisis IR menunjukkan bahwa spektrum yang dihasilkan oleh PU dengan komposisi optimum, yaitu asam lemak bebas hasil oksidasi melalui proteksi metilasi, terlihat masih adanya serapan terhadap gugus -CO dari NCO pada 2272,9 cm^{-1} , tetapi pada bilangan gelombang pada 3100 – 3300 cm^{-1} tidak adanya serapan terhadap gugus -OH, Sebagai hasilnya maka terbentuk

gugus $-NH$ dari uretan pada bilangan gelombang 3365 cm^{-1} . Dari gambar tersebut

dapat disimpulkan bahwa reaksi polimerisasi telah berlangsung dengan sempurna.



Gambar 1. Spektrum IR membran poliuretan dari asam lemak

Tabel 2. Variasi temperatur dan waktu pada pembuatan membran PU dari asam lemak

T (°C)	t (men)	Sifat Membran	Tg (°C)	Stess (MPa)
60	5	coklat, tidak homogen	44,3	*
60	10	coklat, tidak homogen	47,6	*
60	15	coklat, tidak homogen	48,1	*
80	5	coklat, tidak homogen	48,3	*
80	10	coklat, tidak homogen	65,2	22,5
80	15	transparan, homogen, rapuh	89,1	24,1
100	5	transparan, homogen	127,4	41,2
100	10	transparan, keras	128,8	45,2
100	15	busa, homogen	71,54	32,7
120	5	busa, lembut	71,8	*
120	10	busa, keras	72,3	*
120	15	busa, keras	73,5	*

* tidak dapat ditentukan

3.2 Pengaruh Temperatur dan Waktu Polimerisasi

Tabel 2 menunjukkan sifat membran PU yang dihasilkan akibat pengaruh dari temperatur dan waktu reaksi. Tampak bahwa membran yang dihasilkan pada

temperatur di bawah $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bersifat rapuh dan tidak homogen. Larutan dope yang dihasilkan pada temperatur di bawah temperatur tersebut masih encer sehingga sulit untuk dicetak dan dikarakterisasi. Pada temperatur ini diperkirakan proses polimerisasi belum berlangsung dengan

sempurna, karena membran yang dihasilkan tidak bersifat homogen. Warna coklat yang dihasilkan oleh membran ini disebabkan karena perubahan yang tidak sempurna dari asam lemak dan TDI.

Membran yang dihasilkan pada temperatur 100°C dan waktu reaksi 5 menit bersifat elastis, homogen dan kuat, pada temperatur ini diperkirakan reaksi polimerisasi telah berlangsung dengan sempurna, karena membran yang dihasilkan homogen (bidang batas antar molekul tidak tampak lagi), serta telah terbentuknya ikatan silang, sehingga membran yang dihasilkan bersifat kuat dan tidak rapuh. Warna coklat yang timbul akibat pengaruh panas hilang bersamaan dengan saling melarutnya monomer sampai reaksi berlangsung sempurna. Membran yang dihasilkan bersifat bening dan transparan, berbeda dengan membran yang dihasilkan pada temperatur di bawah 100 °C. Kondisi ini merupakan kondisi optimum pada pembuatan membran PU dari asam lemak bebas dari semua perlakuan. Pada temperatur 120°C dan pada waktu pengadukan rendah, poliuretan yang terbentuk berupa busa yang lembut, tetapi pada waktu pengadukan yang tinggi sifat busa menjadi keras dan kaku. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi temperatur, maka gugus -NCO dari TDI semakin reaktif, sehingga semakin banyak ikatan silang yang terbentuk.

Hal lain yang dapat diamati selama terjadinya reaksi pembentukan PU adalah waktu reaksi yang dibutuhkan oleh bahan pembentuk PU yang mengalami proses oksidasi lebih singkat dibandingkan dengan PU tanpa perlakuan dan yang telah mengalami proteksi. Hal tersebut disebabkan karena bahan yang mengalami proses oksidasi mempunyai gugus -OH yang banyak sehingga kemampuannya bereaksi dengan gugus -NCO tidak lama, reaksi yang terjadi adalah endoterm. Namun untuk konsentrasi -NCO yang besar reaksinya adalah eksoterm, karena tanpa pemberian panas pun reaksi berlangsung dengan cepat dan produknya berbentuk busa.

Dari tabel 2 di atas tampak bahwa semakin tinggi temperatur polimerisasi pada saat pembuatan *dope* polimer, maka membran PU yang dihasilkan memiliki sifat fisik yang semakin kuat, karena naiknya titik transisi gelas dan kekuatan tariknya, yang menunjukkan ikatan silang yang terbentuk semakin banyak. Namun pada temperatur yang lebih tinggi terjadi penurunan sifat-sifat tersebut, hal ini disebabkan karena PU

berbentuk busa mempunyai kerapatan yang rendah dibandingkan dengan lembaran membran, akibat adanya udara yang terperangkap di dalamnya.

4. Kesimpulan

Hasil sintesis membran poliuretan menunjukkan bahwa:

1. Membran yang berasal dari asam lemak teroksidasi melalui proteksi metilasi mempunyai sifat kimia dan mekanik yang lebih baik dari pada membran dari asam lemak bebas tanpa perlakuan atau yang teroksidasi tanpa proteksi.
2. Kondisi optimum sintesis membran PU diperoleh dari asam lemak bebas teroksidasi-metilasi dan toluen diisosianat pada perbandingan 1,2 : 0,56 (mol/mol), temperatur 100°C dan waktu polimerisasi 5 menit.
3. Membran poliuretan yang dihasilkan pada kondisi optimum berupa film transparan, mempunyai sifat homogen, kuat, elastis, dengan titik transisi gelas 127,4 °C dan ketahanan tarik 41,7 MPa.

Ucapan Terimakasih

Penelitian ini didanai oleh BPPS-Dikti Departemen Pendidikan Nasional, dan terimakasih sebesar-besarnya atas bantuan moril, materil serta ilmu dari ibu Prof. Dr. N.M Surdia, Dr.Ing. Cynthia L. Radiman dan alm. Dr. Sakdiyah Achmad.

Daftar Pustaka

- Annual Book of ASTM Standards, D961, (1961), Washington, D.C.
- Cheng L.P., Huang Y.S., and Young T.H. (2003), Effect of the Temperatur of Polyurethane Dissolution on the Mechanism of Wet-casting Membran Formation, *European Polymer Journal*, 39, 601-607.
- Demirtas I. (2001), Selective Protection of Hydroxyl and Sulfur Groups with Trityls, Fifth International Electronics Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-5), <http://www.Mdpi.org/ecsoc-5.htm>.
- Eisenbach C.D. and Heinemann T., (1995), Synthesis and Characterization of Thermoplastic Graft Copolymer Elastomers with a Polyether Main Chain and Uniform Urethane-Based Side Chains, *Macromolecules*, 28, 2133-2139.
- Huang J. and Zhang L., (2002), Effect of NCO/OH ratio on Structure and Properties of Graft - Inter Penetrating

- Polymer Networks from Polyurethane and Nitrolignin, *Polymer* 43, 2287-2294.
- Humko (2004) Typical Fatty Acid Compositions of Selected Fats and Oils, Humko Oil Product, A Division of Ach Food Companies, Inc., USA.
- James A.D. (1985), CRC Handbook of Medicinal Herbs, Florida, CRC Press Inc.
- Kiong L.S., and John H.P.T. (1978), Conversion of Anacardic Acid into Urushiol, J. Chem. Soc. Perkin, 1942-1952.
- Lu Y., Zhang L., (2003), Morphology and Mechanical Properties of Semi Interpenetrating Polymer Networks from Polyurethane and Benzyl Konjac Glucomanan, *Polymer* 43, 3979-3986.
- Ramanathan L.S., Sivaran S., Munmaya K. M. (1999), Polyurethanes, Polymer Data Handbook, Oxford University Press Inc., USA, 870 - 877.
- Sinha A.K. and Mandal B.K., (1995), Thin Polyurethane Films of Polyhydroxy-silicon Phtalocyanine and Bis-phtalocyanine Derivates, *Polymer Journal*, Vol. 27. No. 11, 1079 - 1084.
- Stropanik C. and Kaiser V., (2002) Polymeric Membran Preparation by Wet Phase Separation: Mechanism and Elementary Process, *Desalination*, 145, 1-10.
- Trost B.T., Ian F., and Steven V.L. (1994) Comprehensive Organic Synthesis, Selective, Strategy, and Efficiency in Modern Organic Chemistry, Volume 7 Oxidation, Pergamon Press, USA.
- Woods G. (1987) The ICI Polyurethanes Book, ICI Polyurethanes & John Wiley & Son, Netherlands, 7-41, 249-284.
- Xie H. Q and Guo J.S., (2002) Room Temperatur Synthesis and Mechanical Properties of Two Kinds of Elastomeric Interpenetrating Polymer Networks based on Castor Oil, *European Polymer Journal*, 38, 2271-2277.